PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

01-289862

(43) Date of publication of application: 21.11.1989

(51)Int.CI.

CO8L 79/08 CO8L 33/24

(21)Application number: 63-118362

(71)Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing:

17.05.1988

(72)Inventor: YAMATANI NORIMASA

OTA MASAHIRO

YAMAGUCHI TERUHIRO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To make it possible to form a thermosetting resin composition which can be molded into a film or the like before curing and is excellent in toughness, adhesiveness and heat resistance after curing by mixing a specified polyamic acid and/or a polyimide obtained by dehydrating it with a specified bismaleimide compound.

CONSTITUTION: This thermosetting resin composition comprises 10pts.wt. polymer having repeating units of formula I (wherein R1 is a bivalent group of formula II or III, X is a group selected from among a direct bond, a 1–10C bivalent hydrocarbon group, hexafluorinated isopropylidene, carbonyl, thio, sulfinyl, sulfonyl and oxide, Z is formula IV and/or formula V, Y is a tetravalent group selected from among a 2C or higher aliphatic group, a cycloaliphatic group, a monocyclic aromatic group, a fused polycyclic aromatic group composed of aromatic groups bonded

together directly or through bridging members) and 5–100pts.wt. bismaleimide compound of formula VI (wherein R2 is the same as formula II or III, and X is the same as that in formula III).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出頭公開

⑩公開特許公報(A)

平1-289862

@Int. CI. 4

識別記号

庁内製理番号

⊕公開 平成 1年(1989)11月21日

C 08 L

8830 - 4 J731 I — 4 J

審査請求 未請求 請求項の数 I (全9頁)

69発明の名称 熱硬化性樹脂組成物

> ②特 顧 昭63-118362

> > 宏

昭63(1988)5月17日 金出

正 @発

神奈川県横浜市栄区飯島町2882 神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541

 \blacksquare 正 個発

神奈川県鎌倉市材木座1-13-24

②発 明 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

1.発明の名称

热硬化性栅器组成物

2.特許請求の疑問

一般式(1)

よりなる2個の基を築し、Xは選絡、炭累数1~ JDの2個の炭化水繁養、六フッ素化されたイソブ ロビリデン基、カルポニル差、チオ基、スルフィ ニル芸、スルホニル基、又はオキシドから成る群 より選ばれた蓋を表し、

を表し、Yは炭素数2以上の脂肪族器、環式肪族 基、母戏式劳咨院基、联合多层式劳客腹盖、劳香 族基が直接又は栗鱗異により相互に結合された非 諸合裁式芳香族差から成る群より選ばれた4僅の 悪を差す。)

で設される繰り返し単位を有する混合体 100度量 部と式(1)

よりなる2個の器を表し、Xは直詰又、炭素数1 ~10の2種の現化水泥器、六フッ素化されたイソ

特開平1-289862(2)

プロピリデン芸、カルボニル差、テオ基、スルフィニル基、スルホニル差又はオキシドから彼る群 より選ばれた芸を表す。)

にて変されるピスマレイミド化合物を~ 100重量 郎よりなる熱硬化性掛筋組成物。

3. 発明の詳初な説明

(産業上の利用分野)

本発明は後裔フィルエ、 独勝材料あるいは、依 影材料等に用いることのできる耐熱性に優れた熱 硬化性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

健来から、ポリイミド樹脂は耐熱性、電気爆凝 性、耐薬品性に優れた性能を有するため、産業上 広く利用されている。

ポリイミド別語の中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応によりポリアミド酸を経由して得られる宿合型のポリイミド樹脂は優れた特性を示すものが多いが、その軟化温度が高く、加工性に乏しいという欠点を有している。また耐熱性をある程度物性にして、加工性を改良した熱可塑

よりなる2個の券を変し、X は直落、炭素数 1 ~ 10の 2 価の炭化水素薬、六フッ素化されたイソブロビリデン器、カルボニル器、チオ基、スルフィニル器、スルキュル器、又はオキシドから減る群より送ばれた基を変し、

を支し、Yは炭素数2以上の脂肪疾患、粗式筋筋 能癌、単限式芳香族基、組合多限或芳香腺素、芳 香族基が直接又は柴神県により相互に結合された 非線合限式芳香族基から成る群より通ばれた4 価 性のボリエーテルイミド(商品名「クルテム」ゼ ネラル エレクトリック社製) も知られているが 、耐熱性及び耐変品性の衛で充分ならのではなかった。

一方、ピスマレイミド化合物を単独で混合させる付加型のポリイミド指離は熱的程質においては、 優れているが、機械的発度に劣るため、彼径して フィルムとすることができなかった。

[発明が解決しようとしている問題点]

本見別はこれらの欠点を鑑みてなされたもので、熱硬化前にはフィルム等に成形でき、硬化強は 強初で可負性、接着性ならびに耐熱性に優れた熱 硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【問題点を解決するための手段】

本免明者らは、前記目的を達成するために親忘 研究を行なった結果、設選の無疑化性衝影組成物 が耐熱性、機械的特性、加工時に使れていること を見出し、本発明を完成したものである。

ずなわち、本発明の無硬化性提脂組成物は 一略式(1)

の名を表す。)

で表される頃り週し単位を有する禁合体 100<u>室</u>量 部と式(II)

よりなる2個の器を表し、 X は直結、提案数 1 ~ 10 の 2 偏の炭化水果基、大フッ素化されたイソブロビリデン基、カルポニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホニル基、又はオキシギから成る環より選ばれた基を表す。)

にて表されるピスマレイミド化合物5~ 100質量 部よりなる無視化性制路組成物である。

本発明において使用する重合作は式(8)

特開平1-289862(3)

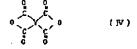
ようなる2番の蓋を表し、Xは斑結、炭素数1~ 10の2輌の炭化水素基、六フッ環化されたイソブロビリデン券、カルボエル基、チオ基、スルフェニル基、スルホニル基、又はオキシドから成る群より選ばれた益を表す。)

に示すジアミン化含物に一種以上のテトラカルボン酸二無水物を過常公知の方法により反応させて 得られるボリアミド酸及び/又はこれを更に脱水 して得られるボリィミドである。

重合体の一成分であるジアミン化合物は具体的には、1.3~ビス(3-アミノフェノキン)ペンゼン、ビス(4-(3~アミノフェノキン)フェニル)メタン、1.1-ビス(4-(3-アミノフェノキン)フェニル)エタン、1.2-ビス

【4~ (3 - アミノフェノキシ) フェニル】エタン、2、2 - ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル】プロパン、2、2 - ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル】ブタン、2、2 - ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル アミノフェノキシ) フェニル は、4 * - ピス(3 - アミノフェノキシ) フェニル、ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル】スルフィド、ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル】スルカッド、ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) アニニル】スルキシド、ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) アニニル】スルキン、ピス(4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル】エーテル等があげられ、これらは単独あるいは二種以上混合して別いられる。

また、もう一方の成分であるテトラカルポン酸 二編水物は式(N)



(式中、Yは炭素数2以上の脂肪放益、吸式脂肪 族基、単硬式芳香放益、縮合多便或芳香放益、芳 香族基が直接又は深鱗貝により相互に結合された 非確合風式芳香放益から成る群より選ばれた4個 の基を表す。)

で表され、具体的には、エチレンテトラカルボン 塾二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、 ンクロベンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロ メリット酸二無水物、3、3、4、4、一ベン ゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2、2、 、3、3、一ベンゾフェノンテトラカルボン酸二 熱水物、3、3、4、4、一ビフェニルテトラ カルボン酸二無水物、2、2、3、3、一ビフェニルテトラ カルボン酸二無水物、2、2、3、3、一ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2、2、1、3、3、一ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2、2 ービス (3、4 ージカルボキンフェニル)プロバン二無

水物、2.2ーピス(2.3ージカルポキシフェ ニル)プロペン二無水物、ピス(3.4ージカル ギキシフェニル) エーテル二無水効、ピス (3. 4ーカルボキシフェニル) スルネン二類永労、1 、 1ービス(2.3ージカルポキシフェニル)エ タン二無水物、ビス(2,3~ジカルポキシフェ ニル) メタン二無水物、ピス(3,4ージカルボ キシフェニル) メタン二無水物、 4. 4 ー (p ーフェニレンジオキシ)ジフタル微二無水物、4 . 4′ - (m-フェニレンジオキャ) ジフタル酸 二無水物、2、3、6、7ーナフタレンテトラカ ルポン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレン テトラカルボン敵二無水物、1, 2, 5, 6ーナ フタレンテトラカルボン酸二無水物、1。2.3 、4.ーベンゼンテトラカルポン酸二無水物、3 、4.9.10ーベリレンテトラカルボン酸二無水 あ、2.3.6.7~アントラセンチトラカルポ ン酸二無水物、1、2、7、8-フェナントレン テトラカルボン酸二無水物等であり、これらテト ラカルボン酸二無水物は単独あるいは2種以上面

合して用いられる。

本発療で使用するビスマレイミド化合物(よ) としては具体的には、1、3ービス(3ーマレイ ミドフュノキシ) ベンゼン、ピス (4- (3-マ レイミドフェノキシ》フェニル】メタン、1、1 ーピス [4-13ーマレイミドフェノキシ) フェ ニル) エタン、1、2~ピス(4~(3-テレイ ミドフェノキシ) フュニル) エクン、2、2ーピ ス [4 - (3 -マレイミギフェノキシ) フェニル } プロパン、2、2-ピス { 4 - { 3 -マレイミ ドフェノキシ) フェニル) ブタン、2、2~ビス (i-(3~マレイミドフェノキシ)フェニル) - 1 . 1 . 1 . 3 . 3 . 3 - ヘキサフルオロブロ パン、4、4′~ビス(3~マレイミドフェノキ シ) ピフュニル、ピス (もっし3ーマレイミドフ ェノキシ) フェニル) ケトン、ピス (4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル} スルフィド、 ピス [4-(3~マレイミドフェノキシ) フェニ ル) スルホチシド、ピス〔4~〔8~マレイミド フェノキシ) フェニル) スルホン、ピス〔4-〔

ーポンクロス等の基材に含後、乾燥してブリプレグとして用いることもできるし、ガラス板、ステンレス板等に減延、乾燥して基材を含まないフェルム状膜溶解として各環用途に用いることもできる。この場合、乾燥温度と時間は用いる溶解にピスマレイミド化合物の重合が顕著になる温度よりも低く保つ必要があり、時間は残存得所の量が未発明の目的を損なわない程度になるようにしなければならない。

また、説状の変ま、成形材料として用いることもできる。ピスマレイミドの種類によって硬化温度が異なるが、これらを加熱硬化することによって短額な耐熱性成形物が得られる。

本党明の無要化性制脂組成物は必要に応じて重合性域を添加してもよい。該種様の使用量は特に限定しないが集合物全質量を蓄勢として 0.001~10度量%、特に 0.1~5度量%の範囲が好ましい。全合機能としては、過酸化ペンプイル、モーブチルヒドロベルオキシド、ジクミルパーオキサイド

3-マレイミドフェノキシ) フェニル) エーテル 物があげられ、これらは単独あるいは二種以上混合して用いられる。

これらのピスマレイミド化合物は、それぞれ対応するジアミン化合物と無水マレイン酸を総合・ 触水反応させて容易に製造できる。

が記())式の富合体と(①)式のピスマレイ3 ド化合物の混合制合は、重合体(【) 100 意宜部に対してピスマレイミド化合物(B)を5 ~ 100 重量部、好ましくは10~80 重量部を使用で含る。ピスマレイミド化合物の配合量が5 重量部より少ないと本業期の目的とする加工性、既被的特性の改造に効果はなく、また100重量部より多いより品組成物がもろく成形性がなくなる。

重合体(1)とピスマレイミド化合物(I)の 混合は対抗に行なってもよいが過常はポリフミド 磁及び/又はポリイミドウニスあるいは無濁液中 にピスマレイミド化合物(1)を添加溶解することによって行なわれる。

このようにして帯た樹脂温成物はガラス前、カ

、アゾピスイソブチロニトリル、アゾピスシクロ ヘキサンカルボニトリル等の会補のフリーラジカ ル糠鰈が有効である。なお重合短蝶は透复組み会 わせて用いても及い。

(黄连剑)

以下、本発明を実施例により説明する。 実施例i~4

関体機、環境冷却器および食業導入をを備えた容器に4。4°ービス(3ープミノフェノキシ)ビフェニル73.6g(0.2モル)とN。Nージメチルアセトフミド 467.2gを装入し、整温で登署部団気下にピロメリット観工無水物43.2g(0.198モル)を冷凝温度の上昇に注意しながら分割して加大金温で約20時間からまぜ、場船分20.0%、25での冷硬物度64ポイズのポリフミド酸ドープを得た。得られたポリアミド製の35で、0.5%温度での対数物度は0.8204/6であった。

このポリアキド酸ドープ 100gに 4. 4. 4. ービス (3ーマレイミドフェノキシ) ピフェニルを要っしに示す量を添加して、樹脂分で20.0%になる

消開平1-289862(5)

ようにN、Nージメチルアセトアミドを加え、登温にて溶解した。この関語組成物をガラス領上に 遠延し、登界雰囲気下 150でで 1 時間、さらに 2 60でで 2 時間乾燥して厚さ25ヵmの柔軟な褐色透明の未硬化フィルムを得た。この未硬化フィルム は 250でで30分加熱することによって強靭な硬化 フィルムが得られた。未板化フィルムの軟化点(TM人針入法)及び未硬化フィルムを予節加熱したスチール(冷間圧延調、JIS-3141、SPEC/SD、25 × 109×1.6)間に押入し、 250で、20域/成で 30分間加圧圧着させたものの、25で及び 240で高 高下での引張関助力(測定方法は JIS-8-6848 お よび 8-6850 に誘る。)の値を表ー1に示した。 実施例 5

ジアミン化合物に 2 、 2 ーピス 【4 ー (3 ー アミノフェノキシ】フェニル】プロペン41.0 g (0.10モル)とテトラカルボン酸二無水物に 3 、3 、4、4 ーペンプフェノンテトラカルボン酸二無水物30.6 g (4.095モル)を使用して実施例し~4と同様の操作を行ないポリアミド酸ドープを

得た。これをさらに 150~160 でで16時間反応させ脱水縮合させて指露分19.2%、25ででの得役指度74ポイズのボリイミドワニスを得た。

このポリイミドワニス 100gに2. 2ービス (4ー (3ーマレイミドフェノキシ) フェニル) ブロバン 9.6gとN.N-ジメチルアセトフミド20.0gを加え、筆温にて溶粉した。

以下要提例 L ~ 4 と同様の操作を行ない、表 ~ 1 の結果を得た。

実路例6~9 および比較例1~2

鬼ー1に示すジアミン化合物とテトラカルポン 酸二無水物を各々乗ー1に示すモル数を使用し、 実施例1~4と同様の振作をして、ポリアミド酸 ドープを得た。これにピスマレイミド化合物を表 ー1に示す量を溶解させ、樹脂組成物フェスを得た。

以下、実験例!~4と同様の操作をして表ーしの 結果を得た。

(発明の効果)

本発明の熱度化性樹脂組成物は、接着性、成形

表-1 表版例-1~9 さよび社校例-1~2

	樹 略	组成多	(質量器)	未現化アッル よの軟化温度 (TMA指) ('C)		断效收入
	114 会	Be ([00€0)	ピスマレイミド化合物			
	ジアミン(化合物 (モル)	チトラカルボン陸二無水物 【モル】			25℃	2400
FC1699- 1	4、4° ーピス(3ープミノフェノ キン)ピフェニル (0、2モル)	ピロメリット加工無水物 (0. 198モル)	4. 4°~ビス(3~マレイミドフェ ノキン)ビフェニル 【10部】	213	250	170
2	†	1	1 (3046)	171	275	185
3	Ť	t	(5020)	154	319	210
4	1	· 1	† {e o an	184	300	190
5	2, 2ービス (4ー (3ーアミノフェノ キシ) フェニル) プロパン (0. !モル)	3, 3′, 4, 4′ーベングフェノン テトラカルボン酸二四水物 (0, 095モル)	2. 2ーピス(4ー(3ーマレイミド フェノキン)フェニル)プロパン (5.9部)	172	305	205
6	· т	ì	4. 4' ーピス(3ーマレイミドフェノ キシ)ピフェニル (50部)	183	3 0 D	190

表-1 (つづき)

	4M 63	u a b	(用異句)	未安化フィル ムの軟化温度	引坐剪断选度 (kg:/cd)	
	重 会 (ジアミン化合物 (モル)	本 (100%) テトラカルボン南二領水物 (モル)	ピスマレイミド 化名物	(TMA建) (T)	250 2400	
23 561 — 7	ピス (4ー (3ープミノフェノキシ)	ビロメリット改二組水物 [0、092モルー]	ピス(4 ー(3 ーマシイミドフェノ キシ)フェニル)スかフィド (5 0 86)	181	290 205	
• - B	† (0. 1モル)	3、3*、4、4* - ベンゾフェノン テトラカルギン部二型大器 (0、09モル)	1. 3 -ピス (3 -マレイミドフェノ キシ) ベンゼン (5 085)	119	290 200	
9	1、3ービス(3ーアミノフェノキシ) ベンゼン ↑ (0、1モル)	† (0. 038モル)	† (5088)	167	295 190	
11年	4、4°-ピス(3ーアミノフェノ キン)ピフュニル (0、2モル)	ピロメリット級二班水功 (0.13まモル)	(0.08)	251	250で 保護しない/対策不可	
2	t	ī .	4、4、一ピス(3ーマレイミドフェノ キシ)ピフェニル (120部)	741	ルム氏で記載し	

性、可良性、および耐熱性に優れたもので接着用 、積層級、成形材料として電気・電子機器等に低 用されるなど広くその用途が期待され、虚探上の 利用効果は大きい。

存货出额人 三井東廷化学株式会社 手統補正容(規)

平成1年4月4日

特许伊兵官 吉 旧 文 舜 段

1. 事件の表示

昭和63年特許嚴第 118362 号

2、発頻の名称

然硬化性樹脂組成物

3. 脳正をする者

事件との関係 人经出背符

住所 東京福千代田区森が関三丁目2番5号

名称 (312) 三非京压化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

TIE 00-592-4394

4. 轭面により増加する請求項の数

5. 絹正の対象

明福寺の野評論求の範囲の摘および発明の辞 選な説明の稲

6. 湖正の内容

(1) 研納盤の特許路沢の範囲を別紙)のごとく打

正する.

(3) 明和書部 4 頁第20行目の「一般式(1)、 ・・」から始まり、明和 第 6 頁第12行目の 「・・・ 熱硬化性樹脂組成物である。」ま での文章を削除し別紙 2 の文章を挿入する。

- (3明知書第14頁第15行目の紀載「ポリアミド酸 ドープ」とあるのを「ポリアミド酸ワニス」 に打正する。
- (4)明報多第14算第13行目の記載「ポリアミド酸 アーブ」とあるのを「ポリアミド酸ワニス」 に訂正する。
- (助明細書第15頁第10行員の記載『×100 ×1.6) 」とあるのを「×100 ×1.6 m)」に訂正する。
- (6) 明細香第15頁第20行目の記載「ポリアミド酸 ドープ」とあるのを「ポリアミド酸フニス」 に訂正する。

別紙(

2. 特許維求の疑問

□ 一條式(1)

よりなる2個の器を要し、Xは直轄、模差数1~10の2個の現化水累器、六フッ器化されたイソプロピリデン基、カルボニル器、テオ為、スルフィニル器、スルホニル基、又はオキシドから成る群より選ばれた着を表し、<u>2は</u>

を表し、Yは従業数2以上の胸肪放差、<u>度式</u>脂肪 <u>放基</u>、単度式デき抜器、提合多環式芳香振器、芳

香族巻が直接又は祭得貴により相互に結合たれた 非福合環式労香族基から成る罪より選ばれた 4 頃 の基を表す。1

で表される綴り返し単位を有する或合体 100年 部と式(1)

よりなる 2 価の基を表し、 X は直絡又、炭深数 1 ~10の 2 値の皮化水漂路、 六フッ素化されたイソプロピリデン基、 カルボニル基、 チオ基、 スルフィニル菌、スルホニル 英又はオキシドから減る群より選ばれた券を表す。)

にて表されるピスマレイミド化合物5~ 100里量 部よりなる熱硬化性樹脂塩成物。

(3) 滑水項(1)記載の一段式(1)で表される理会 作の式中の2が、次式(A)

(式中、Yは前記の定義に男じ)

<u>で度される場合の設策項() 記載の終硬化性開設組</u>
変物。

(3) 請求項()記載の一般式(1)で表される型合 株の式中の乙が、次式(B)

(式中、Yは前記の定義に同じ)

で表される場合の確求項仰記載の禁疫化性損服組成数。

(4). 請求項(1)記載の一般は(() で表される電金 生か、次式で表される(C)及び(D)、

(文中、9. 及び、YE前記の定数に同じ) を含むことを移放とする結果県())品額の監要出性 遺跡組成数。

非確合限式芳香旅遊から成る群より選ばれた 4 値の益を表す。)

で没される繰り返し単位を有する重合件 190页 部と式(II)

$$\begin{array}{c}
0 \\
1 \\
0
\end{array}$$

よりなる2 面の抜き支し、X は直結又、決定数 1 ~17の 2 紙の災化水銀器、六ファ深化されたイソプロピリデン塔、カルボニル鉄、チオ鉄、スルフィニル鉄、スルホニル袋又はオキシドから減る群より選ばれた装を支す。)

にて扱されるビスマレイミド化合物 5 ~ 100項母 部よりなる然更化性樹脂組成物。

② 最次項目記載の一般式(1) であされる思念 体の式中の2水、次式(A) 50年 2 10 一 (1)

よりなる2個の基を表し、メは直結、炭素数1~ 10の2個の炭化水素基、パワッ素化されたイソブロビリテン族、カルボニル基、チオ塩、スルフィニル基、スルホニル語、又はオキシドから成る群より選ばれた変を表し、<u>2は</u>

を表し、Yは民衆数2以上の脂肪疾器、<u>國武服</u>施 <u>株基、単</u>硬式芳香旅基、培会多項式芳香旅籍、芳 香族塔が直接又は無緯層により排草に結合された

(式中、Yは前記の定義に同じ)

で支される場合の論表項印記報<u>の無限化性出版</u>組成的。

(3) 結束項())紀載の一般式 (1) で表される混合 住の内里のこが、次式 (B)

(選中、Yは消配の定要に同じ)

であされる場合の値求項(()記載の無理化性物能組 越勤。

回 請求項①記載の一般式 (i) で表まれる国合 生が、次式で表される (C) 及び (D)、

特閒平1-289862 (9)

$$\frac{\left\{\begin{array}{c|c} & & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

(改中、F. 及び Yは前記の定義に同じ) を含むことを特徴とする請求項()記載の監理化性 退胎組成物。 である。